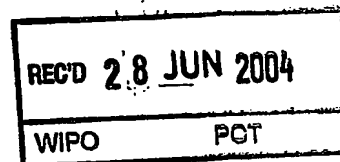


54862

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 4 / 0 0 6 2 9 8

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



BEST AVAILABLE COPY

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 40 777.4

**Anmeldetag:** 02. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in  
partikulärer Form und Verwendung derselben bei der  
Kolorierung von Leder

**IPC:** C 09 B, A 43 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Sieck

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:

5

- a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
- c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- d) Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.

10

15

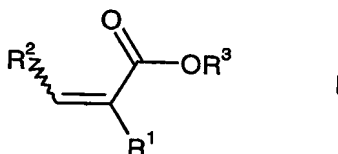
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) ein Polymer oder Copolymer mit einer Glas temperatur  $T_g$  von unter  $20^\circ\text{C}$  hergestellt wird.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pigmenten in partikulärer Form um organische Pigmente handelt.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem ersten Monomer um eine vinylaromatische Verbindung oder um eine Verbindung der allgemeinen Formel I



handelt, wobei in Formel I die Variablen wie folgt definiert sind:

30

- $R^1$  gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  
 $R^2$  gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  
 $R^3$  gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkyl.

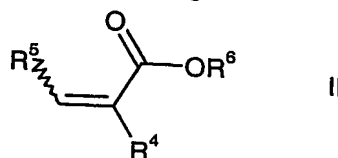
35

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ersten Mischung von Comonomeren um eine Mischung aus mindestens einer vinylaromatischen Verbindung, und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I handelt.

2

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Verbindung der allgemeinen Formel I  $R^1$  und  $R^2$  gleich Wasserstoff gewählt werden.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als zweites Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel II zugesetzt wird,



wobei die Variablen in Formel II wie folgt definiert sind:

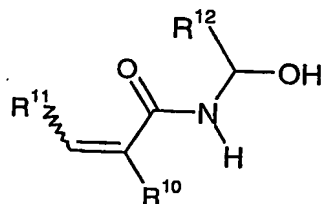
- $R^4$  gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  
 $R^5$  gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  
 $R^6$  gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl.

- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mischung von Comonomeren mindestens ein Monomer der allgemeinen Formel II enthält.

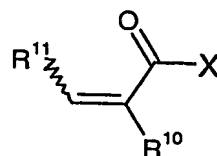
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Verbindung der allgemeinen Formel II  $R^4$  gleich Wasserstoff oder Methyl und  $R^5$  gleich Wasserstoff gewählt werden.

- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Mischung aus Comonomeren mindestens ein Comonomer, ausgewählt aus vinylaromatischer Verbindung und einer Verbindung der allgemeinen Formel I, enthalten ist.

- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die zweite Mischung von Comonomeren, mindestens einer Verbindung der Formel V a oder V b



V a



V b

## 3

enthalten sind, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

- 5       $R^{10}$  bis  $R^{12}$  gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff und unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  
X      gewählt aus Wasserstoff, Glycidyl, Gruppen mit tertiären Aminogruppen und enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen.
- 10      12. Behandelte Pigmente in partikulärer Form, erhältlich nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 11.
- 15      13. Verwendung von behandelten Pigmenten in partikulärer Form nach Anspruch 12 zur Kolorierung von Leder.
- 20      14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Zurichtung von Leder handelt.
- 25      15. Verfahren zur Kolorierung von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man vorgefärbtes Leder mit mindestens einem behandelten Pigment in partikulärer Form nach Anspruch 12 behandelt.
16. Wässrige Grundierdispersionen, enthaltend mindestens ein behandeltes Pigment in partikulärer Form nach Anspruch 12, sowie mindestens einen der folgenden Bestandteile: mindestens ein Wachs, mindestens ein Biozid oder mindestens ein Bindemittel.
17. Koloriertes Leder, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 15.
18. Schuhe, hergestellt aus koloriertem Leder nach Anspruch 17.

Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form und Verwendung derselben bei der Kolorierung von Leder

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:

- 10
- a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
  - b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
  - c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
  - d) Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.
- 15

20 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Pigmente in partikulärer Form zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen, insbesondere für Zubereitungen zur Kolorierung von Leder. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Kolorierung von Leder und koloriertes Leder, hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Pigmente in partikulärer Form. Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung Schuhe, hergestellt aus erfindungsgemäßem kolorierten Leder.

25

Bei der Zurichtung wird Leder üblicherweise in mehreren Lagen beschichtet. Besonders häufig ist eine dreilagige Beschichtung, wobei die erste Beschichtung eine sogenannte Grundierung ist, die beispielsweise Pigmente, Bindemittel und Hilfsmittel zur Erzielung der Haftung der gesamten Zurichtung enthält. Als zweite Beschichtung verwendet man eine sogenannte Deckschicht, die meistens etwas härter eingestellt ist als die erste Schicht. Als dritte Schicht bringt man eine Appretur auf, die das endgültige Aussehen und den Griff entscheidend beeinflusst. Als Auftragsmethoden für alle Schichten dienen üblichere Beschichtungstechniken wie beispielsweise Spritzen, Streichen, Gießen, Drucken und Kaschieren.

30

35

Appretur, Schlusslack oder Topcoat bezeichnet in der Lederindustrie den letzten Schichtauftrag und somit den letzten Arbeitsgang in der eigentlichen Lederherstellung.

40

An Farbmittelzubereitungen, die in moderne Verfahren der Kolorierung von Substraten wie beispielsweise Leder eingesetzt werden sollen, werden anspruchsvolle Anforderungen gestellt. Kolorierte Substrate sollen eine hohe Brillanz der Farben aufweisen,

## 2

- die Kolorierung soll dauerhaft sein, d.h. hohe Echtheiten aufweisen, wie beispielsweise Reibechtheit und Schweißechtheit. In einigen Fällen lässt sich jedoch die Brillanz bei Kolorierungen noch zu wünschen übrig. Dies gilt beispielsweise bei der Applizierung Bindemittel-haltiger Farbmittelzubereitungen, wenn man Trichromien zu erzeugen
- 5 wünscht. Man beobachtet häufig eine Migration von Pigmenten nach der Applikation, und das kann zu Farbunegalitäten führen. Auch beobachtet man gelegentlich unerwünschte Fettausschläge, die durch die Migration von Pigmenten begünstigt werden. Weiterhin wird beobachtet, dass sich Mischfarben nicht oder nur schlecht erzeugen lassen und mit Pigmentmischungen kolorierte Substrate aufgrund des unterschiedli-
- 10 chen Migrationsverhaltens verschiedener Pigmente mit der Zeit ein ungleichmäßiges Aussehen bekommen. Außerdem lässt in einigen Fällen die Haptik von bedruckten Substraten noch verbessern.
- 15 Weiterhin müssen die erhaltenen kolorierten Leder gute Echtheiten, z.B. Reibechtheit, Lichtechtheit, Schweißechtheit, Wasserechtheit und Nassreibechtheit, Waschechtheit und Chemische Reinigungsbeständigkeit aufweisen. Diese Anforderungen gelten auch bei der Kolorierung mit Pigment-haltigen Zubereitungen.
- 20 Es gibt Versuche, Pigmente dadurch zu behandeln, dass man sie mit einem Polymer umhüllt. US 3,133,893 offenbart die Umhüllung von Pigmenten, die mit einem oberflächenaktiven Mittel behandelt wurden, mit in einem Polymerisationsschritt hergestelltem Polyacrylnitril, das in Gegenwart des Pigments synthetisiert wird. Die so umhüllten Pigmente lassen sich in Fasern einarbeiten. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für
- 25 moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.
- 30 US 4,608,401 offenbart ein Verfahren zur Verkapselung von Pigmenten für Latexfarben, bei dem Pigmentpartikel mit wasserunlöslichen Monomeren und einem Detergenz unter Bedingungen, bei denen keine Scherkräfte wirken, in Wasser dispergiert werden und anschließend den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.
- 35 US 4,680,200 offenbart ein Verfahren zur Verkapselung von nicht vorbehandelten Pigmenten, bei dem Pigmentpartikel mit Styrol und dem Oligomer Polywet KX-3 der Fa. Uniroyal in Wasser dispergiert werden und anschließend den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation unterworfen wird.
- 40 US 3,544,500 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von mit speziellen Polymeren umhüllten Pigmenten, die dadurch hergestellt werden, dass wasserlösliche Polymere physikalisch am Polymer adsorbiert werden und danach eine nicht-solvatierte Anker-

## 3

komponente eingeführt wird. Die Verwendung wasserlöslicher Polymere zum Umhüllen von Pigmenten für Tinten für das Ink-Jet-Verfahren ist jedoch nicht von Vorteil, weil die Umhüllung bei längerer Lagerung der Tinte wieder abgelöst wird. Außerdem sind insbesondere bedruckte Textilien nicht hinreichend nass- und schweißecht, und die Waschechtheit ist ebenfalls in vielen Fällen nicht ausreichend.

US 4,608,401 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von umhüllten Pigmenten, welches auf solche Pigmente beschränkt ist, die keine ionischen Ladungen aufweisen. Die genannten Pigmente werden durch eine Suspensionspolymerisation eines Wasser-unlöslichen Monomers umhüllt. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.

Aus EP-A 1 245 653 ist ein Verfahren zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bekannt, gemäß dem Pigmentpartikel mit wasserlöslichen Monomeren wie beispielsweise Acrylsäure und gegebenenfalls weiteren Comonomeren vermischt und anschließend einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden. Die Wasserechtheit und insbesondere die Waschechtheit von mit den offenbarten Tinten bedruckten Substraten ist in vielen Fällen nicht ausreichend.

Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form bereit zu stellen, welches die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet. Weiterhin bestand die Aufgabe, behandelte Pigmente in partikulärer Form bereit zu stellen. Schließlich bestand die Aufgabe, Anwendungen für behandelte Pigmente in partikulärer Form bereit zu stellen.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von Pigmenten in partikulärer Form. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen. Bevorzugt geht das erfindungsgemäße Verfahren von organischen Pigmenten aus.

Beispielhaft ausgewählte organische Pigmente sind

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;

- 5 – Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;
- 10 – Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- 15 – Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19;
- 20 – Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- 25 – Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);
- 30 – Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- 35 – Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- 40 – Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);



## 5

- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- 5 – Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- 10 – Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

Man kann erfindungsgemäß auch von Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Pigmenten ausgehen. Bevorzugt enthalten Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Pigmenten mindestens ein organisches Pigment und mindestens ein weiteres Pigment, gewählt aus Ruß, Eisenoxidpigment und Titandioxidpigment.

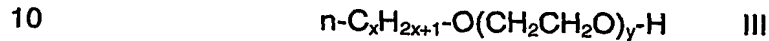
Man geht aus von Pigmenten, die in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln. Üblicherweise geht man sogenannten Rohpigmenten aus, das sind unbehandelte Pigmente, wie sie nach der Pigmentsynthese anfallen. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form oder in Nadelform vorliegen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form vor, d.h. das Verhältnis längster Durchmesser zu kleinster Durchmesser liegt im Bereich von 1,0 bis 2,0, bevorzugt bis 1,5.

## 6

Das oder die Pigmente in partikulärer Form werden in einem Schritt a) mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff vermischt.

- 5 Beispiele für geeignete nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol®-Marken der BASF AG oder die Triton®-Marken der Union Carbide. Besonders bevorzugt sind ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III



wobei x ganze Zahlen im Bereich von 10 bis 24, bevorzugt im Bereich von 12 bis 20 sind. Die Variable y steht vorzugsweise für ganze Zahlen im Bereich von 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 40.

- 15 Ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III liegen üblicherweise als Gemisch verschiedener ethoxylierter Fettalkohole mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad vor. Die Variable y steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für den Mittelwert (Zahlenmittel).

- 20 Das Vermischen von Pigment in partikulärer Form und mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff erfolgt in zum Vermischen geeigneten Geräten, vorzugsweise in Mühlen wie beispielsweise Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen. Besonders geeignet ist die Kugelmühle Drais Superflow DCP SF 12.

- 25 Als geeignete Zeitdauer für das Vermischen haben sich beispielsweise ½ Stunde bis 48 Stunden erwiesen, obwohl auch eine längere Zeitdauer denkbar ist. Bevorzugt ist eine Zeitdauer für das Vermischen von 5 bis 24 Stunden.

- 30 Druck- und Temperaturbedingungen beim Vermischen sind im Allgemeinen unkritisch, so hat sich beispielsweise Normaldruck als geeignet erwiesen. Als Temperaturen haben sich beispielsweise Temperaturen im Bereich von 10°C bis 100°C als geeignet erwiesen.

- 35 Das Mengenverhältnis von Pigment in partikulärer Form zu nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff kann in weiten Bereichen gewählt werden und kann beispielsweise im Bereich von 10:1 bis 2:1 liegen.

- 40 Während der Durchführung von Schritt a) kann man Wasser zusetzen. Auch kann man übliche nicht-ionische Mahlhilfsmittel zusetzen.

## 7

Der mittlere Durchmesser von Pigment in partikulärer Form liegt nach Schritt a) üblicherweise im Bereich von 20 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$ , bevorzugt im Bereich von 50 bis 200 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 150 nm.

5 In Schritt b) dispergiert man die nach Schritt a) erhältliche Mischung aus Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff in wässrigem Medium. Zur Dispergierung kann man beliebige Vorrichtungen verwenden, beispielsweise gerührte Kessel oder gerührte Kolben.

10 Unter wässrigen Medien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche flüssigen Medien verstanden, die Wasser als wichtige Komponente enthalten, beispielsweise mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 55 Gew.-%.

15 In Schritt b) kann das Gewichtsverhältnis der Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff zu wässrigem Medium im Bereich von 1:1,5 bis 1:15, bevorzugt 1:2,5 bis 1:9 liegen.

20 Druck und Temperaturbedingungen für Schritt b) sind im Allgemeinen unkritisch, so sind beispielsweise Temperaturen im Bereich von 5 bis 100°C geeignet, bevorzugt 20 bis 85°C und Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Durch das Dispergieren nach Schritt b) erhält man eine Dispersion.

25 In Schritt c) polymerisiert man mindestens ein erstes Monomer oder copolymerisiert eine erste Mischung von Comonomer in Gegenwart einer Dispersion, erhältlich nach b), wobei wasserunlösliches Polymer bzw. Copolymer an der Oberfläche der Pigmentpartikel gebildet wird.

30 Zur Durchführung von Schritt c) gibt man mindestens ein Monomer oder mindestens eine Mischung von Comonomeren zu einer nach b) erhältlichen Dispersion. Die Zugabe kann beispielsweise in einer Portion, in mehreren Portionen oder auch kontinuierlich erfolgen. Wenn man mindestens verschiedene Monomere miteinander copolymerisieren möchte, kann man zunächst ein Comonomer zugeben und danach das zweite und gegebenenfalls weitere Comonomere. In einer anderen Ausführungsform gibt man alle  
35 Comonomere in einer Portion zu.

Monomer bzw. Comonomere kann man in Substanz oder in wässriger Dispersion zugeben.

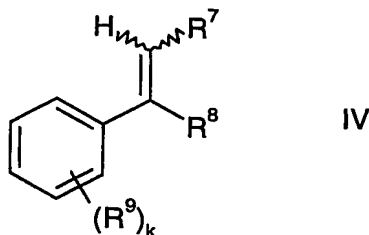
40 Als Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) wählt man solche Monomere bzw. Comonomere, die in Wasser schlecht löslich sind. Unter schlecht in Wasser löslichen Mo-

## 8

nomeren bzw. Comonomeren werden dabei solche Monomeren bzw. Comonomeren verstanden, deren Löslichkeit in Wasser bei 50°C  $1 \times 10^{-1}$  mol/l oder weniger beträgt.

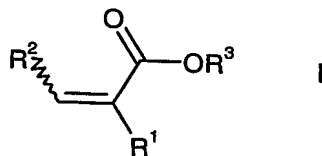
5 Bevorzugte Beispiele für Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) sind vinylaromatische Verbindungen und schlecht in Wasser lösliche  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäurederivate.

Vorzugsweise wird als vinylaromatische Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel IV gewählt,



10 in der  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,  $R^9$  Methyl oder Ethyl bedeutet und  $k$  eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet; ganz besonders bevorzugt sind  $R^7$  und  $R^8$  jeweils Wasserstoff, und ganz besonders bevorzugt gilt  $k = 0$ .

15 Vorzugsweise wird als schlecht in Wasser lösliches  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Carbonsäurederivat eine Verbindung der allgemeinen Formel I gewählt,



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

$R^1$  gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- oder Wasserstoff,

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

$R^2$  gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-

Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

5

R<sup>3</sup> gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; ganz besonders n-Butyl und 2-Ethylhexyl.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis von Pigment zu Menge an Monomer bzw. Comonomeren in Schritt c) im Bereich von 3:1 bis 1:2, bevorzugt im Bereich 2:1 bis 1:1,5.

15

Man kann im Schritt c) Gemische der vorgenannten Monomere einsetzen. Beispielsweise sind Mischungen aus Styrol und Acrylsäure-n-butylester sehr gut geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

20

Vorzugsweise polymerisiert man unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Dabei kommen ganz besonders bevorzugt sogenannte „starved conditions“ in Frage, d.h. man setzt nur wenig oder vorzugsweise kein Netzmittel zu. So erhält man keine messbaren Anteile an stabilisierten Tröpfchen von erstem Monomer bzw. erstem Gemisch an Comonomeren, und der Anteil an Netzmittel dient zum Netzen der Pigmentoberfläche und zum Transport von erstem Monomer bzw. erstem Gemisch an Comonomeren durch die kontinuierliche wässrige Phase. Als Netzmittel sind beispielsweise organische Schwefelverbindungen geeignet, beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylarylethersulfate, Sulfosuccinate wie Sulfobernsteinsäurehalbester und Sulfobernsteinsäurediester; weiterhin sind

25

organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise Alkyletherphosphate geeignet.

30

Üblicherweise polymerisiert man unter Verwendung mindestens eines Initiators. Mindestens ein Initiator kann ein Peroxid sein. Beispiele für geeignete Peroxide sind Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat. Geeignet sind auch Azoverbindungen wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril).

35

40

5 Redoxinitiatoren sind ebenfalls geeignet, beispielsweise aus Peroxiden und oxidierbarer Schwefelverbindung. Ganz besonders bevorzugt sind Systeme aus Acetonbisulfit und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Natriumdisulfit) und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH oder Kombinationen von Alkalisalzen von HO-CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>H und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH. Auch sind Systeme wie beispielsweise Ascorbinsäure/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besonders bevorzugt.

10 Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

15 Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Als Zeitdauer für Schritt c) haben sich beispielsweise 1 bis 30 Minuten als geeignet erwiesen, bevorzugt 2 bis 10 Minuten und besonders bevorzugt 3 bis 5 Minuten.

20 Natürlich kann man der Reaktionsmischung weitere Zusatzstoffe beifügen, die in der Emulsionspolymerisation üblich sind, beispielsweise Glykole, Polyethylenglykole, Schutzkolloide und Puffer/pH-Wert-Regulatoren.

25 Man erhält nach Schritt c) mit Polymer bzw. Copolymer umhülltes Pigment in partikulärer Form, das in Form isolierter Partikel anfällt. Man beobachtet keine messbaren oder nur äußerst geringe Anteile an Agglomeraten, beispielsweise weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%.

30 Das in Schritt c) an der Oberfläche des Pigments in partikulärer Form gebildete Polymer bzw. Copolymer ist wasserunlöslich.

35 Man kann in einem weiteren Schritt die nach c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmentpartikel durch Reinigungsoperationen, beispielsweise Filtrieren, Dekantieren, Waschen isolieren und zur Ausübung von Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens redispersieren. Vorzugsweise verarbeitet man jedoch die nach c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmentpartikel *in situ* weiter.

40 In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man mindestens ein zweites Monomer oder eine zweite Mischung von Comonomeren zu der Dispersion aus Schritt c) oder den aufgearbeiteten und redispersierten umhüllten Pigmenten und polymerisiert bzw. copolymerisiert.

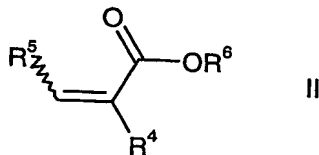
## 11

Dabei spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einer zweiten Mischung von Comonomeren in Schritt d), wenn man in Schritt c) ein Monomer eingesetzt hat und in Schritt d) ein Gemisch aus zwei Comonomeren zusetzt. Gleichfalls spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einem zweiten Monomer in Schritt d), wenn man in Schritt c) eine Mischung von Comonomeren eingesetzt hat und in Schritt d) ein Monomer zusetzt.

Wünscht man ein zweites Gemisch von Comonomeren zuzufügen, so fügt man mindestens ein Comonomer zu, das von dem Monomer oder den Comonomeren aus Schritt c) verschieden ist.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man im Schritt c) eine vinylaromatische Verbindung als Monomer und im Schritt d) mindestens ein Monomer oder Comonomer, welches Polymer bzw. Copolymer aus Schritt c) anquellen kann. Unter Anquellen wird verstanden, dass unter Normalbedingungen mindestens 5 Gew.-% Monomer bzw. Comonomer in das Polymer bzw. Copolymer aus Schritt c) physikalisch eingelagert werden kann.

Ganz besonders bevorzugt fügt man mindestens ein Monomer bzw. Comonomer der allgemeinen Formel II zu,



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>4</sup> gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- oder Wasserstoff;  
ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R<sup>5</sup> gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

## 12

- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

5  $R^6$  wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

10 Wünscht man in Schritt d) eine Mischung von Comonomeren zuzufügen, so ist es ausreichend, wenn mindestens ein Comonomer von dem Monomer bzw. Comonomer aus Schritt c) verschieden ist. So ist es beispielsweise möglich, in Schritt c) Styrol einzusetzen und in Schritt d) eine Mischung aus Methylacrylat und Styrol.

15 Die Glasstemperatur des in Schritt d) gebildeten Polymers bzw. Copolymers kann man beispielsweise so bestimmen, dass man in einem separaten Versuch unter Bedingungen der Emulsionspolymerisation das entsprechende Pigment-freie Polymer bzw. Copolymer herstellt, welches kein Polymerisat bzw. Copolymerisat nach Schritt c) enthält, und anschließend die Glasstemperatur nach DSC (Differentialthermoanalyse, Differential Scanning Calorimetry) bestimmt.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man in Schritt d) ein oder mehrere Monomere bzw. Comonomere ein, gewählt aus: n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man in Schritt d) mindestens Gew.-% n-Butylacrylat ein.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis von zweitem Monomer bzw. zweiten Mischung an Comonomeren aus Schritt d) zu Pigment aus Schritt a) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1, bevorzugt 1,5:1 bis 5:1, besonders bevorzugt 2:1 bis 4:1.

35 Insgesamt wählt man die Menge an Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt c) und d) des erfindungsgemäßen Verfahrens so, dass das Verhältnis Polymer bzw. Copolymer zu Pigment im Bereich von 1:1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 3:1 liegt.

40 In Schritt d) polymerisiert bzw. copolymerisiert man vorzugsweise unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Man verwendet üblicherweise mindestens einen Initiator, wobei der oder die Initiatoren gewählt werden können aus den vorstehend genannten.



Man kann mindestens einen Emulgator einsetzen, der anionisch, kationisch oder nicht-ionisch sein kann.

5 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele sind die Lutensol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft und die Triton®-Marken der Union Carbide.

10

Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (Ethoxylierungsgrad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>), von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>), und von Sulfosuccinaten wie beispielsweise Sufobernsteinsäuremono- und -diestern.

15

Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

20

25

30

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen zweitem Monomer bzw. zweiter Mischung von Comonomeren einerseits und Emulgator andererseits größer als 1 ist, bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 20.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner aus Schritt d) ist an sich unkritisch.

40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man den Initiator zu, wenn man durch beispielsweise Rühren eine milchig aussehende Emulsion erzeugt hat.

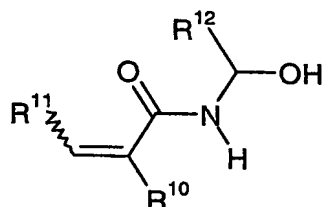
## 14

Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

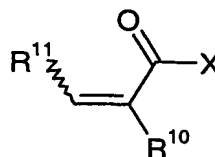
- 5 Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

- 10 Als Zeitdauer für die Polymerisation bzw. Copolymerisation in Schritt d) kann man eine Zeitdauer im Bereich von 30 Minuten bis 12 Stunden wählen, bevorzugt sind 2 bis 3 Stunden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man in Schritt d) als Comonomer bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Monomere bzw. Comonomere aus Schritt d), mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V a bis V b



V a



V b

zusetzen, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- 20 R<sup>10</sup> gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

oder Wasserstoff;

- ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

- 30 R<sup>11</sup> gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

## 15

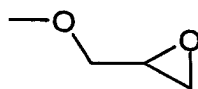
- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

$R^{12}$  wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

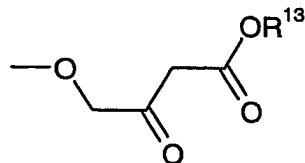
- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

X gewählt aus

- Wasserstoff,
- Glycidyl



- Gruppen mit tertiären Aminogruppen wie beispielsweise  $-O-(CH_2)_b-N(CH_3)_2$  oder  $-NH-(CH_2)_b-N(CH_3)_2$ , wobei b eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist,
- Gruppen mit Hydroxygruppen wie beispielsweise  $-O-(CH_2)_b-OH$ ,
- enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, beispielsweise Acetoacetyl



wobei

$R^{13}$  wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

Ganz besonders bevorzugt ist in Formel V a bzw. V b  $R^{10}$  gewählt aus Wasserstoff und Methyl und  $R^{11}$  und  $R^{12}$  sind jeweils Wasserstoff.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) als Comonomere 1 bis 14 Gew.-% (Meth)acrylnitril eingesetzt werden, bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomeren.

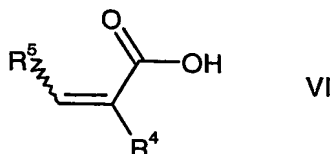
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) bis zu 16 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomeren, kationische oder leicht protonierbare Comonomere eingesetzt werden,

## 16

beispielsweise Aminogruppen-haltige Comonomere wie z.B. N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid und 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylamid.

5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) als Comonomere verwendet werden: jeweils 1 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylamid, Ureido(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamidpropansulfonsäure, verzweigt oder unverzweigt, oder das Natriumsalz der Vinylsulfonsäure, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomeren.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man die zweite Mischung an Comonomeren so, dass sie im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Pigment in partikulärer Form, einer oder mehrerer ungesättigten Carbonsäuren der Formel VI



15 enthält, wobei in Formel VI die Variablen wie oben stehend definiert sind.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) Kombinationen aus leicht protonierbaren und leicht deprotonierbaren Comonomeren wie beispielsweise Kombinationen aus Aminogruppen-haltigen Comonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren. Bevorzugt sind Kombinationen aus (Meth)acrylsäure und 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylamid und Kombinationen aus (Meth)acrylsäure und Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, besonders bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:3, beispielsweise 1,5 Gew.-% Acrylsäure und 4,5 Gew.-% 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylamid, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomeren. Eine andere bevorzugte Kombination ist 0,3 Gew.-% Acrylamidpropansulfonsäure als Isomerengemisch mit 0,5 bis 3 Gew.-% (Meth)acrylamid. Andere bevorzugte Kombinationen sind 0,5 bis 1,5 Gew.-% Acrylsäure oder 1 bis 3 Gew.-% Methacrylsäure mit 0,5 bis 3 Gew.-% (Meth)acrylamid.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmente in partikulärer Form, behandelt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Sie fallen üblicherweise in Form wässriger Dispersionen an, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, und können durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen leicht abgetrennt werden.

35 Erfindungsgemäße wässrige Dispersionen von erfindungsgemäß behandelten Pigmenten in partikulärer Form können einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% haben.

## 17

Erfindungsgemäß behandelte Pigmente sind umhüllt mit mindestens einer Schicht an Polymeren bzw. Copolymeren, die sich von Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt c) und Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt d) ableiten. Die Mehrheit der erfindungsgemäß behandelten Pigmente sind umhüllt mit zwei Schichten aus Polymeren bzw. Copolymeren, wobei die Schichten interpenetrierend sein können und nicht streng voneinander geschieden sein müssen. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch als Pigment-haltige Polymerpartikel bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen behandelten Pigmente in partikulärer Form können im Gemisch mit Polymer oder Copolymer vorliegen, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen erfindungsgemäß behandelte Pigmente im Gemisch mit Polymer oder Copolymer vor, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet. Das von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) abgeleitete Polymer bzw. Copolymer fällt vorzugsweise in Form sphärischer Partikel an. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch Pigment-freie Polymerpartikel genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis Pigment-haltige Polymerpartikel zu Pigment-freie Polymerpartikel im Bereich von 10 zu 0,1 bis 10 zu 3, bevorzugt von 10 zu 0,5 bis 10 zu 2.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die mittleren Radien  $r$ (Pigment-freier Polymerpartikel) kleiner als die mittleren Radien  $r$ (Pigment-haltiger Polymer-Partikel), jeweils bezogen auf das Zahlenmittel. Das Radienverhältnis

$$\frac{r(\text{Pigment-haltige Polymerpartikel})}{r(\text{Pigment-freie Polymerpartikel})}$$

kann beispielsweise im Bereich von 1,2 bis 10 liegen, bevorzugt im Bereich von 2 bis 5.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form als oder zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen unter Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Farbmittelzubereitungen, hergestellt unter Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form. Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen lassen sich die erfindungsgemäßen wässri-

gen Dispersionen als solche verwenden und auch die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen abgetrennten erfindungsgemäß behandelten Pigmente.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen behandelten Pigmente in partikulärer Form zur Kolorierung von Leder. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Kolorierung von Leder unter Verwendung der erfindungsgemäßen behandelten Pigmente in partikulärer Form, und ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist  
10 koloriertes Leder, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Kolorierung von Leder.

Unter Leder ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgegerbtes, gegerbtes und gegebenenfalls nachgegerbtes Leder oder entsprechend bearbeitetes synthetisches Austauschmaterial zu verstehen, was während mindestens eines Gerbschritts bereits mit mindestens einem Farbstoff behandelt worden sein kann. Leder im Rahmen der  
15 vorliegenden Erfindung kann bereits hydrophobiert bzw. gefettet sein.

Erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form verträgt sich mit den handelsüblichen Hilfsmitteln für die Zurichtung von Leder, die sich zur Regulierung von Griff, Farbe, Verlauf und Viskosität einsetzen lassen. Dies sind im allgemeinen Lösun-  
20 gen (z. B. Verlaufshilfsmittel, Produkte auf Basis Glykolether, Ether, wie z. B. Butylglykol, Methoxypropanol, Tributoxyethylphosphat) oder Emulsionen/Dispersionen mit Kasein, Wachsen, Silikonen in den üblichen Anwendungsmengen bzw. Anwendungskonzentrationen (siehe F. Stather, Gerbereichemie u. Gerbereitechnologie, Akademie Verlag Berlin, 1967, S.507-632).

25 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Kolorierung um ein Verfahren zur Topfärbung von Leder im Fass zum Zweck der Abdeckung von Fehlern, die in einer vorgehenden Färbung von Leder im Fass entstanden sind. Nach der normalen Durchfärbung mit gerbereiüblichen Farbstoffen in der Fassfärbung wird zur Abdeckung von Fehlern mit  
30 erfindungsgemäß behandeltem Pigment in partikulärer Form gearbeitet, das eine deutlich höhere Lichtechtheit als Farbstoffe aufweist, bestimmt beispielsweise nach DIN EN ISO 5 B02.

35 In einer anderen speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Kolorierung von Leder um ein Verfahren zur anilinartigen Spritzfärbung von Leder, im Folgenden auch erfindungsgemäße Spritzfärbung genannt. Bei erfindungsgemäßer Spritzfärbung bleibt die natürliche Oberfläche und Struktur von Leder vorzugsweise unverändert.  
40

Zur Durchführung einer erfindungsgemäßen Spritzfärbung mischt man erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form mit Wasser und Tensid und spritzt die

so erhaltene Mischung mit Hilfe von an sich bekannten Vorrichtungen auf ungefärbtes Leder.

5 Als Tenside sind allgemein bekannte ionische und nicht-ionische Tenside geeignet, bevorzugt nicht-ionische Tenside. Besonders bevorzugte nicht-ionische Tenside sind beispielsweise alkoxylierte gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole oder alkoxylierte gesättigte oder ungesättigte Fettamine, d.h. Alkohole bzw. Amine mit mehr als 14 C-Atomen.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bereitet man Mischungen aus

- 1 bis 30, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form,
- 0,1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid,

15 und der Rest ist Wasser, wobei Angaben in Gew.-% jeweils auf die Mischung bezogen sind. Eine oder mehrere bereitete Mischungen spritzt man auf ungefärbtes Leder.

20 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Kolorierung von Leder um ein Verfahren zur Zurichtung von Leder. Ziel einer Zurichtung von Leder, auch Beschichtung von Leder genannt, ist es, Leder das gewünschte Aussehen, spezielle haptische Eigenschaften sowie Gebrauchsechtheiten zu geben wie z.B. Knickelastizität, Aminbeständigkeit, Nass- und Trockenreibechtheit und Wasserechtheit.

25 In einer Ausführungsform geht das erfindungsgemäße Verfahren zur Kolorierung aus von vorgegerbtem, gegerbtem und gegebenenfalls nachgegerbtem Leder, welches bereits nach an sich bekannter Weise hydrophobiert und gefärbt sein kann.

30 Zunächst bringt man mindestens eine Grundierdispersion oder – wenn ein zweischichtiger Grundieraufbau gewünscht wird, erst eine sogenannte Haftgrundierung, danach die Grundierdispersion – die ein oder mehrere erfindungsgemäß behandelte Pigmente enthalten kann bzw. können, in einer Menge auf das zu kolorierende Leder, dass pro m<sup>2</sup> Lederoberfläche etwa 10 bis 100 g Feststoff aufgebracht werden, bevor-  
35 zugt 20 bis 50 g/m<sup>2</sup>. Das Aufbringen kann durch an sich bekannte Methoden erfolgen, beispielsweise Rollcoaten (Walzenauftrag), Streichen, Spritzen, sogenanntes „airless Spritzen“, Drucken, Kaschieren, Plüschern, Bürsten, Gießen oder Aufsprühen. Man kann das so behandelte Leder anschließend trocknen, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 80°C, bevorzugt 60 bis 80°C. Das Aufbringen von minde-  
40stens einer Grundierdispersion kann in einem oder in mehreren Schritten erfolgen, die gleich oder verschieden durchgeführt werden können und jeweils durch eine Zwischentrocknung bei den oben genannten Temperaturen unterbrochen sein können.

Erfindungsgemäß eingesetzte Grundierdispersionen, die im Folgenden auch als erfindungsgemäße Grundierdispersionen bezeichnet werden, sind üblicherweise wässrig. Sie können weitere, nicht-wässrige Lösemittel enthalten wie beispielsweise Ethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, 3-Methoxypropanol und Propylencarbonat. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Grundierdispersionen folgende Bestandteile:

- α1) mindestens ein erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form, beispielsweise 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 5 Gew.-%
- β1) mindestens ein Wachs, wie beispielsweise oxidiertes Polyethylenwachs, Car-naubawachs oder Montanwachs, beispielsweise bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%,
- γ1) mindestens ein Biozid, beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on („BIT“) (kommerziell erhältlich als Proxel®-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetaltsalze; andere geeignete Biozide sind 2-Methyl-2H-isothiazol-3 („MIT“) und 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on („CIT“). Im Allgemeinen sind 10 bis 150 ppm Biozid ausreichend.
- δ1) optional mindestens ein Bindemittel, beispielsweise Acrylat-Methacrylat-Copolymerbinder. Dabei kann es vorteilhaft sein, wenn die Comonomerzusammensetzung des zusätzlichen Binders annähernd mit dem Copolymer gemäß d) übereinstimmt. Für Automobileeder kann eine Abmischung mit einem Urethanbinder von weiterem Vorteil sein.

Grundierdispersionen können weiterhin mindestens ein Füll- und Antiklebmittel enthalten. Geeignet sind beispielsweise wässrige Formulierungen, enthaltend Fettsäureester, Eiweiß oder Proteine und anorganischem Füllstoff, der gewählt werden kann aus Silikaten und Tonmineralen.

Erfindungsgemäße Grundierdispersionen können einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-% haben, bevorzugt sind 20 bis 50 Gew.-%.

Anschließend kann man eine Deckschicht nach an sich bekannten Methoden aufbringen. Die Deckschicht kann aus den üblichen Bestandteilen bestehen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Deckschicht, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse an Deckschicht:

- α2) mindestens ein Pigment in partikulärer Form, beispielsweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%,
- δ2) optional mindestens ein weiteres Bindemittel, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%,
- ε2) optional mindestens ein Verdickungsmittel.



## 21

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Deckschicht mindestens ein Bindemittel, dessen Härte höher ist als die Härte der Grundierschicht.

- 5      Anschließend kann man eine Appretur, auch Appreturdispersion genannt, aufbringen, wobei man als Appretur etwa 5 bis 30 g/m<sup>2</sup> Lederoberfläche aufbringt. Die Appretur oder Topcoat dient zum Schutz des Leders und soll neben hoher Flexibilität auch eine gute Kratzfestigkeit, Öl- und Wasserbeständigkeit gewährleisten. Je nach gewünschtem Artikel soll sie Glanz oder Mattigkeit aufweisen, d.h. man kann auch Mattierungsmittel zugeben. Appreturen können beispielsweise enthalten: Formulierungen aus mindestens einem Bindemittel auf Acrylat- oder Polyurethanbasis, ein Vernetzungsmittel, Eiweiß, Nitrocelluloseemulsion, Füllstoffe auf Basis organischer oder anorganischer Mattierungsmittel, Silikonwachs, Fettsäureester, Fettsäuren.
- 10

- 15      Erfindungsgemäße Appreturdispersionen können neben erfindungsgemäß behandeltem Pigment in partikulärer Form weitere, an sich bekannte Binder enthalten, beispielsweise Polyurethandispersion, hergestellt nach EP-A2 0 392 352.

- 20      Deckschichten und Appreturdispersionen können ein oder mehrere Verdickungsmittel enthalten. Beispielhaft seien vernetzbare Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Acrylamid sowie Verdickungsmittel auf Basis von Polyurethan oder Polyvinylpyrrolidon oder Acrylat(co)polymerisaten genannt.

- 25      Nach Aufbringen der Appretur kann man unter üblichen Bedingungen trocknen, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 80°C, und anschließend nachbügeln, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 160°C. Man kann auch hydraulisch nachbügeln, beispielsweise bei vermindertem Druck und Temperaturen im Bereich von 70 bis 100°C. Es kommen konventionelle Vorrichtungen zum Bügeln in Frage oder Durchlaufbügelmaschinen.
- 30

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Zurichtung von Leder verwendet man in mindestens einem Schritt – Grundierung, Aufbringen der Deckschicht und Appretur – mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung.

- 35      Anschließend kann man eine Appretur in Form einer Dispersion, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Appreturdispersion genannt, aufbringen, wobei man etwa 10 bis 30 g/m<sup>2</sup> Lederoberfläche Appreturdispersion aufbringt.

- 40      In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Appreturdispersion

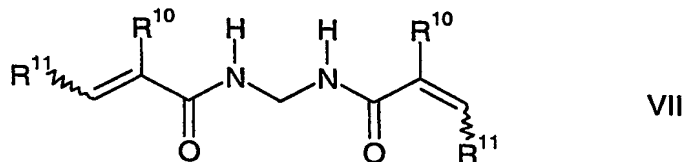
α3)    mindestens ein erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form, beispielsweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%,

## 22

- β3) optional mindestens ein Wachs, wie beispielsweise oxidiertes Polyethylenwachs oder Montanwachs, geeignete Mengen sind beispielsweise 20 bis 70 Gew.-%,
- γ3) optional mindestens ein Biozid, beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on („BIT“) (kommerziell erhältlich als Proxel®-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze; andere geeignete Biozide sind 2-Methyl-2H-isothiazol-3 („MIT“) und 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on („CIT“). Im Allgemeinen sind 10 bis 150 ppm Biozid ausreichend.
- δ3) optional mindestens ein weiteres Bindemittel, beispielsweise Urethangruppenhaltige Bindemittel.

Natürlich können Appreturdispersionen weitere übliche Bestandteile enthalten, beispielsweise Schellack oder ein oder mehrere weitere Pigmente oder Nitrocellulose.

Appreturdispersionen können ein oder mehrere Verdickungsmittel enthalten. Beispielsweise können vernetzbare Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Acrylamid genannt. Bevorzugte Beispiele sind Copolymere mit 85 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, 4 bis 14 Gew.-% Acrylamid und etwa 1 Gew.-% des (Meth)acrylamidderivats der Formel VII



mit Molekulargewichten  $M_w$  im Bereich von 100.000 bis 200.000 g/mol, in denen die Reste  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sein können und wie oben stehend definiert sind.

Nach Aufbringen der Appretur kann man unter üblichen Bedingungen trocknen, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 80°C, und anschließend nachbügeln, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 160°C. Man kann auch hydraulisch nachbügeln, beispielsweise bei vermindertem Druck und Temperaturen im Bereich von 70 bis 100°C. Es kommen konventionelle Vorrichtungen zum Bügeln in Frage oder Durchlaufbügelmaschinen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält mindestens eine Schicht, ausgewählt aus Grundierschicht, Deckschicht und Appretur, mindestens ein erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form. Vorzugsweise enthalten jedoch mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei Schichten mindestens ein erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form.

Man beobachtet, dass erfindungsgemäß behandelte Pigmente in partikulärer Form auf erfindungsgemäß koloriertem Leder in messbarem Umfang weder agglomerieren noch eine Tendenz zur Migration aufweisen.

## 23

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind kolorierte Leder, hergestellt unter Verwendung mindestens eines erfindungsgemäß behandelten Pigments in partikulärer Form. Erfindungsgemäße Leder zeichnen sich durch angenehme haptische Eigenschaften bei besonders gleichmäßiger Kolorierung und geringer Migrationsneigung des Pigments in partikulärer Form aus und sind daher besonders geeignet zur Herstellung von Schuhen. Auch eignen sich erfindungsgemäße Leder besonders als Möbelleder und im Autoinnenbereich.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Allgemeine Vorbemerkung:

Die Glastemperatur wurde mit Hilfe eines DSC-Geräts DSC822 (Serie TA8200) der Firma Mettler-Toledo mit einem Autosampler TSO 801RO bestimmt. Das DSC-Gerät war mit einem Temperaturfühler FSR5 ausgerüstet.

Es wurde nach DIN 53765 gearbeitet.

Es wurde jeweils die zweite Aufheizkurve der Auswertung zu Grunde gelegt. Abkühlen jeweils auf  $-110^{\circ}\text{C}$ , Aufheizrate:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Aufheizen bis  $150^{\circ}\text{C}$ , 5 Minuten halten bei  $150^{\circ}\text{C}$ , anschließend Abkühlen auf  $-110^{\circ}\text{C}$ , Aufheizrate:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Aufheizen bis  $150^{\circ}\text{C}$ .

I. Herstellung von erfindungsgemäß behandeltem Pigment

Beispiel 1

I.1 a) Vermischung eines Pigments mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff

In einer Rührwerkskugelmühle des Typs Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

1800 g	Pigment Blau 15:3
450 g	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$
24 g	Glutardialdehyd
30 g	Tetramethylolacetylendiarnstoff
3696 g	destilliertes Wasser

Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 100 nm aufwiesen.

Man erhielt Mischung I.1 a) aus Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

## 24

Bei  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{25}\text{-OH}$  handelt es sich um mit Ethylenoxid ethoxylierten n-Octadecanol, hergestellt nach der folgenden Vorschrift:

- 5 242 g n-Octadecanol und 0,1 mol KOH Schuppen wurden bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 1 mbar in einer Zeit von 2 Stunden im Autoklaven entwässert, mit Stickstoff anschließend entspannt und 3 mal mit Stickstoff gespült und anschließend auf 130°C im Autoklaven erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden innerhalb von 3 h 20 min 1100 g Ethylenoxid kontinuierlich zudosiert bei einem Druck von bis zu 6,1 bar. Nach vollständiger Zugabe ließ man abreagieren, bis Druckkon-
- 10 stanz erreicht war. Anschließend wurde auf 100°C abgekühlt und im Autoklaven bei 1 mbar 60 min entgast und das Reaktionsprodukt bei 70°C ausgefüllt. Die Ausbeute betrug 1337 g.

1.2 a) Vermischung eines Pigments mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff

15

In einer Rührwerkskugelmühle des Typs Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

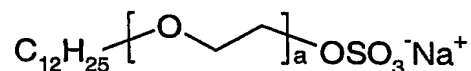
- 20 1800 g Pigment Green 7  
450 g  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{25}\text{H}$   
24 g Glutardialdehyd  
30 g Tetramethylolacetylendiarnstoff  
3696 g destilliertes Wasser

- 25 Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 100 nm aufwiesen.

Man erhielt Mischung I.2 a) aus Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

- 30 I.1 b) Dispergieren der Mischung aus I.1 a) in Wasser

In einem 1-Liter-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und zwei Dosiervorrichtungen wurden 267 g der Mischung aus I.1 a) mit 270 g destilliertem Wasser unter Rühren dispergiert. Man gab 10 g 28 Gew.-% 30 Gew.-% wässrige Lösung von



- 35 mit  $a = 3$  als wässrige Lösung und 60 g Styrol zu, und stellte mit Ameisensäure einen pH-Wert von 4,5 ein.

Man erhielt Dispersion I.1 b) von Pigment in partikulärer Form in wässrigem Medium.

## 25

## I.2 b)

Versuch I.1 b) wurde wiederholt, jedoch mit Mischung I.2 a) statt I.1 a). Man erhielt Dispersion I.2 b) von Pigment in partikulärer Form in wässrigem Medium.

## 5 I.1 c) Polymerisation

Durch Dispersion I.1 b) wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten Stickstoff geleitet. Anschließend wurde die Mischung auf 85°C erwärmt. Danach wurde 0,29 tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) und 0,2 g HO-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Na zugegeben. Man beobachtete die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf den Pigmentpartikeln.

10

## I.2 c) Polymerisation

Versuch I.1 c) wurde wiederholt, jedoch mit Dispersion I.2 b) statt I.1 b). Man beobachtete die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf den Pigmentpartikeln.

15

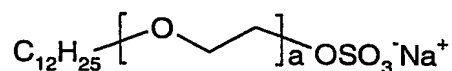
## I.1 d) Hinzufügen einer Mischung von Comonomeren und weitere Copolymerisation

5 Minuten nach der Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid und HO-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>H aus Schritt I.1 c) wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten eine Mischung zugegeben, die wie folgt zusammengesetzt war:

20

130 g vollentsalztes Wasser  
12,5 g 30 Gew.-% wässrige Lösung von

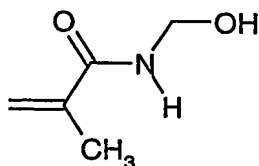
25



mit a = 3, 8,3 g 45 Gew.-% wässrige Lösung von Natrium-(di-2-ethylhexylsuccinat)-sulfonat (Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi-2-ethylhexylester),

30

150 g n-Butylacrylat  
88,7 g Styrol  
3,8 g Acrylsäure  
7,5 g Verbindung V a.1 als 15 Gew.-% Lösung in Wasser



V a.1

35

Gleichzeitig wurde mit der Zugabe einer Lösung von 1,25 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 100 g Wasser begonnen, und die Zugabe wurde über einen Zeitraum von 105 Minuten durchgeführt. Während der Zugabe wurde die Temperatur bei 85°C gehalten.

## 26

Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 85°C gerührt und anschließend zur Desodorierung simultan eine Lösung von 1,1 g tert.-Butylhydro-peroxid (70 Gew.-% in Wasser) in 25 g destilliertem Wasser und eine Lösung von 0,7 g NaO-CH<sub>2</sub>-O-SO<sub>2</sub>H in 25 g destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zudosiert.

Danach wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 25 Gew.-% wässrigem Ammoniak ein pH-Wert von 7 eingestellt.

10 Anschließend wurde die so erhältliche Dispersion über ein 120 µm-Netz und danach über ein 15 µm-Netz filtriert.

Man erhielt eine wässrige Dispersion I.1 d), enthaltend erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form. Der Feststoffgehalt betrug 34,6 Gew.-%, die dynamische Viskosität betrug 35 mPa·s. Die Teilchengrößenverteilung des wie oben beschrieben erhältlichen erfindungsgemäß behandelten Pigments in partikulärer Form ergab ein Maximum bei 135 nm. Die Bestimmung der Teilchengröße erfolgt mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), auch als quasielastische Lichtstreuung (QELS) bekannt.

20 Die Meßmethode ist in der ISO13321-Norm beschrieben. Hierbei wird eine verdünnte wässrige Polymerdispersion (c ~ 0,005 Gew.-%) untersucht.

I.2 d) Hinzufügen einer Mischung von Comonomeren und weitere Copolymerisation

25 Beispiel I.1d) wurde wiederholt, jedoch wurden die folgenden Monomeren zugesetzt:

20 g	Styrol
118,7 g	Methylmethacrylat
100 g	n-Butylacrylat
3,8 g	Acrylsäure
7,5 g	Methacrylamid.

Man erhielt Dispersion I.2 d), enthaltend erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form.

I.3 d) Hinzufügen einer Mischung von Comonomeren und weitere Copolymerisation

Beispiel I.1d) wurde wiederholt, jedoch ausgehend von I.2 c) statt I.1 c). Man erhielt Dispersion I.3 d), enthaltend erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form.

## II. Anwendungsbeispiele

### II.1. Herstellung von Schuhoberleder

Handelsübliches Schuhoberleder-Crust, hergestellt aus wet blue, wurde mit Lederfarbstoff gefärbt (5 Gew.-%, bezogen auf Crust-Trockengewicht, 1:10 verdünnt, Verweilzeit 60 Minuten im Fass bei 35°C).

Danach wurde mit der erfindungsgemäßen Dispersion I.1 d) eine Topfärbung durchgeführt:

500 Gewichtsteile Wasser auf 1 Gewichtsteil Schuhoberleder-Crust, 2,5 Gew.-% (bezogen auf Crust Trockengewicht) erfindungsgemäß behandeltes Pigment I.1 d), 1:10 verdünnt, keine weiteren Zusätze, Verweilzeit im Fass 30 Minuten bei 50°C.

Danach wurde die Flotte ablassen, das Leder mit 200 Gewichtsteile Wasser nachgewaschen, Flotte abgelassen, das Leder 12 Stunden aufgebockt, ausreckt, hänggetrocknet, gestollt, 3 Stunden gemillt und gespannt.

Resultat war ein einwandfrei durchgefärbtes Leder mit optisch fehlerfreier Oberfläche.

### II.2. Spritzfärbung von ungefärbtem Chrom-gegerbtem Rinder-Crustleder (anilinartige Färbung)

Es wurde eine Mischung bereitet aus:

200 g erfindungsgemäß behandeltes Pigment I.3 d) in partikulärer Form,  
15 g Tensid der Formel  $cis\text{-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_8\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{12}\text{-OH}$  und  
785 g vollentsalztem Wasser.

Auf einem ungefärbten Chrom-gegerbten Rinder-Crustleder wurde durch Spritzauftrag mit der Luftspritzpistole ein gleichmäßiger Oberflächenauftrag mit der oben beschriebenen Mischung durchgeführt, wobei man etwa 30 g/m<sup>2</sup> Rinder-Crustleder auftrug. Danach trocknete man das Leder bei 80°C und lagerte es anschließend einen Tag bei Normklima.

Es wurden folgende anwendungstechnische Eigenschaften festgestellt:

Spritzbarkeit:	sehr gut
Lichtechtheit (DIN EN ISO 5-B02)	4
Wassertropfenechtheit IUF 420	5
Migrationsechtheit nach DIN EN ISO 15701	4 bis 5
Reibechtheit trocken VESLIC	1000

Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form und Verwendung derselben bei der Kolorierung von Leder

### Zusammenfassung

5

Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:

10

- a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
- c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- d) Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.

15



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**